УДК 547.443

СИНТЕЗ 1,2-ДИКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ АЦЕНАФТЕНА

В.К. Чайковский, М.С. Юсубов*, В.Д. Филимонов

Томский политехнический университет
E-mail: clg@mail.ru
*Сибирский государственный медицинский университет

Разработан подход к синтезу 3,5-ди(фенилглиоксалоил)аценафтена через ряд промежуточных стадий, включающий ацилирование 5-иодаценафтена фенилуксусной кислотой, окисление 5-иод-3-фенацетилаценафтена системой диметилсульфоксид – HBr до 3-фенилглиоксалоил-5-иодаценафтена, конденсацию полученного иоддикетона с фенилацетиленом и последующее окисление 3-фенилглиоксалоил-5-фенилэтинилаценафтена системой диметилсульфоксид – $PdCl_2$.

1,2-Дикарбонильные соединения находят разностороннее применение в органическом синтезе. Они служат полупродуктами для получения гетероциклических соединений, лекарственных препаратов [1], высокотермостойких полимеров – полихиноксалинов [2] и других веществ. Однако доступность исходных 1,2-дикетонов зачастую бывает ограничена, т.к. их синтез не всегда заканчивается успешно.

Ранее в работе [3] было описано получение бис-1,2-дикетона окислением 3,5-бис(фенилэтинил)аценафтена (**1**) раствором перманганата калия в ацетоне. Однако, как в последствии было установлено, в продукте реакции окисленной оказалась только одна тройная связь. Предположительно в положении 5 (Схема 1).

1 —($KMnO_4$, ацетон)→ 2

Схема 1

Наши исследования показали, что окисления второй фенилацетиленовой группы в предполагаемом 5-фенилглиоксалоил-3-фенилэтинилаценафтене (**2**) не происходит даже при избытке окислителя.

Строение дикетона **2** было подтверждено нами окислением иодацетиленового соединения – 3-иод-5-фенилэтинилаценафтена (**3**), полученного по методике [3] до 3-иод-5-фенилглиоксалоилаценафтена (**4**) и затем конденсацией иоддикетона **4** с фени-

лацетиленом в диэтиламине в присутствии комплексного палладиевого катализатора (схема 2).

Схема 2

Продукт, полученный при окислении вещества **1** перманганатом калия в ацетоне по схеме 1, и продукт, синтезированный из иодацетиленового соединения **3** через иоддикетон **4** по схеме 2, оказались одним и тем же химическим соединением 3-фенилэтинил-5-фенилглиоксалоилаценафтеном **2**. Оба вещества идентичны как по своим спектральным характеристикам, так и по температурам плавления. Их проба смешения температурной депрессии не дает.

Синтез бис-1,2-дикетона на основе аценафтена был успешно реализован нами по пути, заключающемся в ацилировании 5-иодаценафтена фенилуксусной кислотой, окислением полученного 5-иод-3-фенацетилаценафтена (**5**) до иоддикетона – 5-иод-3-фенилглиоксалоилаценафтена (**6**) и затем конденсацией соединения **6** с фенилацетиленом до 3-фенилглиоксалоил-5-фенилэтинилаценафтена (**7**), схема 3. Дикетон **7** действием системы диметилсульфоксид – дихлорид палладия был успешно окислен до тетракетона **8** с выходом 71 % (схема 4).

Схема 3

Схема 4

Из четырех стадий процесса по схемам 3 и 4 наиболее низкий выход продукта (18 %) оказался при ацилировании 5-иодаценафтена фенилуксусной кислотой, т.к. реакция сопровождалась дезиодированием и осмолением веществ под действием хлорида алюминия. На остальных этапах выходы синтезируемых соединений составили 71...75 %.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрометре «UR–20» в таблетках KBr и вазелиновом масле. Спектры КР – на спектрометре Coderk – PH-O с криптоновым лазером. Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C – на спектрометрах «Tesla BS–497» (100 МГц) в $CDCl_3$, внутренний стандарт – ГМДС, растворитель – $CDCl_3$, Температуры плавления определяли на микронагревательном столике «Boetius». Контроль за ходом реакции и чистотой полученных продуктов вели методом ТСХ на пластинках «Silufol UV–254». Пятна проявляли в УФ свете. Препаративное разделение продуктов осуществляли с помощью колоночной хроматографии с SiO_2 (40/100μ). Элюирующая смесь для ТСХ и колоночной хроматографии указана в тексте. Вещества **1** и **3** синтезировали по методике приведенной в работе [3]. Строение продуктов определяли на основании их спектральных характеристик и аналитических данных.

3-Фенилэтинил-5-фенилглиоксалоилаценафтен (2). (Метод А).

1,77 г (5 ммоль) ди(фенилэтинил)арена **1**, 3,5 г (2,2 ммоль) $KMnO_4$, 5 мл воды, 2 мл CH_3COOH в 50 мл ацетона перемешивали при 50 °С 4 ч. Реакционную массу разбавляли водой, диоксид марганца с продуктом отфильтровывали и 4–5 раз промывали на фильтре горячим бензолом. Бензол отгоняли, продукт **2** кристаллизовали из *изо*-пропилового спирта. Выход соединения **2** 0,29 г (15 %). Т. пл. 160...161 °С (i-PrOH). Найдено, %: С 87,63; Н 4,51; $C_{28}H_{18}O_2$. Вычислено, %: С 87,05; Н 4,66. ИК спектр (вазелиновое масло, см$^{-1}$) 1678 (C=O), спектр КР 2147 (C≡C). Спектр ЯМР ^{13}С (ДМСО, δ, м.д.) 30,89 и 32,59 (2С CH_2), 86,02 и 94,50 (2С C≡C), 116,98...154,32 (22С аром. колец), 194,32 и 195,26 (2С СО).

3-Фенилэтинил-5-фенилглиоксалоилаценафтен (2). Метод Б.

1) *3-Иод-5-фенилглиоксалоилаценафтен (4)*. 1,9 г (5 ммоль) 3-иод-5-фенилэтинилценафтена **3**, 1,9 г (1,2 ммоль) $KMnO_4$, 2 мл воды, 1 мл CH_3COOH в 40 мл ацетона перемешивали при 50 °С 3 ч. Контроль вели по ТСХ (элюент бензол). Реакционную массу разбавляли водой, диоксид марганца с продуктом отфильтровывали и промывали на фильтре горячим бензолом. Бензол отгоняли, иодкетон **4** кристаллизовали. Выход 0,56 г (27 %), Т. пл. 162...163 °С (i-PrOH), Найдено, %: С 58,75; Н 3,61; I 30,55. $C_{20}H_{13}IO_2$. Вычислено, %: С 58,25; Н 3,15; I 30,83. ИК спектр (вазелиновое масло, см$^{-1}$) 1685 (C=O). Спектр ЯМР ^{13}С (ДМСО, δ, м.д.) 29,27 и 36,12 (2С CH_2), 95,15 (1С C-I), 121,52...161,31 (16С аром. колец), 194,10 и 195,34 (2С СО).

2) 1,03 г (2,5 ммоль) иоддикетона **4**, 0,05 ммоль $PdCl_2$, 0,1 ммоль $(Ph)_3P$, 0,1 ммоль CuI, 0,3 г (2,5 ммоль) фенилацетилена в 10 мл диэтиламина перемешивали в атмосфере аргона 1,5 ч. Реакционную массу разбавляли водой, осадок отфильтровывали, промывали разбавленной соляной кислотой 1:1, водой, сушили и кристаллизовали из *изо*-пропилового спирта. Выход вещества **2** 0,71 г (68 %). Продукты, полученные методами А и Б, имеют аутентичные спектральные характеристики. Плавление смеси этих веществ температурной депрессии не дает.

5-Иод-3-фенацетилаценафтен (5). К 1,36 г (10 ммоль) фенилуксусной кислоты добавляли 1 мл (11 ммоль) PCl_3 и нагревали 1 ч на кипящей водяной бане. К полученному хлорангидриду фенилуксусной кислоты добавляли 2,8 г (10 ммоль) 5-иодаце-

нафтена в 80 мл сухого гептана. Полученный раствор приливали к 2,68 г (20 ммоль) безводного $AlCl_3$ при охлаждении водой со льдом. Перемешивали 3 ч при комнатной температуре и затем еще 3 ч при 70 °C. Реакционную массу выливали в стакан с раствором соляной кислоты (1:1) 50 мл, перемешивали и отделяли водный нижний слой HCl. Гептановый раствор сушили Na_2SO_4, растворитель отгоняли под вакуумом, продукт **5** кристаллизовали из бензола. Выход 0,71 г (18 %), Т. пл. 197...198 °C. Найдено, %: C 61,05; H 3,79. $C_{20}H_{15}IO$. Вычислено, %: C 60,45; H 3,77.

5-Иод-3-фенилглиоксалоилаценафтен (6). К 2 г (5 ммоль) соединения **5** в 40 мл ДМСО добавляли 10 мл 40 % бромистоводородной кислоты и при 70...75 °C перемешивали 4 ч. Реакционную массу выливали в воду, продукт **6** отфильтровывали, промывали водой, сушили и кристаллизовали. Выход 1,46 г (71 %). Т. пл. 161...162 °C (PrOH). Найдено, %: C 58,61; H 3,37; I 30,72. $C_{20}H_{13}IO_2$. Вычислено, %: C 58,25; H 3,15; I 30,83. Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО, δ, м.д.) 29,37 и 30,62 (2C CH_2), 96,24 (1C C-I), 121,12...149,32 (15C аром. колец), 190,15 и 193,85 (2C CO). Проба смешения иодкетонов **4** и **6** дает депрессию температуры плавления.

5-Фенилэтинил-3-фенилглиоксалоилаценафтен (7) 1,03 г (2,5 ммоль) иоддикетона **6**, 0,05 ммоль $PdCl_2$, 0,1 ммоль $(Ph)_3P$, 0,1 ммоль CuI, 0,3 г (2,5 ммоль) фенилацетилена в 10 мл диэтиламина перемешивали в атмосфере аргона при комнатной температуре 2 ч. Реакционную массу разбавляли водой, осадок отфильтровывали, промывали разбавленной соляной кислотой 1:1, водой, сушили и кристаллизовали из *изо*-пропилового спирта. Выход продукта 7 0,78 г (75 %). Т. пл. 171...172 °C (i-PrOH). Найдено, %: C 87,55; H 4,42; $C_{28}H_{18}O_2$. Вычислено, %: C 87,05; H 4,66. ИК спектр (вазелиновое масло, $см^{-1}$) 1685 (C=O), Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д. $CDCl_3$): 3,46 т (2H CH_2), 3,70 т (2H CH_2), 7,36...7,78 м (11 $H_{аром}$), 7,86 с (1 $H_{аром}$), 7,99 дд (2 $H_{аром}$).

3,5-Ди(фенилглиоксалоил)аценафтен (8). К 193 мг (0,5 ммоль) соединения **7** в 8 мл ДМСО добавляли 12 мг (0,06 ммоль) $PdCl_2$ в атмосфере аргона и нагревали 20 ч при 100 °C. Выливали в воду (20 мл), отфильтровывали, промывали водой и сушили. Кристаллизовали из этанола. Выход продукта **7** 148 мг (71 %). Т. пл. 185...187 °C (EtOH). Найдено, %: C 81,05; H 4,32; $C_{28}H_{18}O_4$. Вычислено, %: C 80,38; H 4,31. ИК спектр (KBr, $см^{-1}$): 1700 (C=O). Спектр ЯМР ^1H (δ, м.д. $CDCl_3$): 3,52 т (2H CH_2), 3,82 т (2H CH_2), 7,36...7,70 м (9 $H_{аром}$), 7,98...8,20 м (5 $H_{аром}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Минобразования. Грант № 15134.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 1987. – Т. 1. – 624 с.
2. Фрейзер А.Г. Высокотермостойкие полимеры. – М.: Химия, 1971. – С. 181–183.
3. Новиков А.Н., Чайковский В.К. Синтез ацетиленовых соединений и бис-α-дикетонов на основе дииодидов аценафтена и нафталина // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16. – № 1. – С. 157–160.

УДК 620.178.162:519.87